

②

6

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1990-299085 [40] WPIDS

DNN N1990-230035 DNC C1990-129153

TI Multilayered structure for food packaging containers - comprises ethylene-vinyl alcohol compsn. layer and layer of thermoplastic resin and having high gas barrier property.

DC A17 A23 P73

IN HIROFUJI, S; NEGI, T

PA (KURS) KURARAY CO LTD

CYC 7

PI EP 390113 A 19901003 (199040)\* 9p

R: DE FR GB IT

CA 2013241 A 19900929 (199050)

JP 03015541 A 19910123 (199110) <--

US 5037703 A 19910806 (199134) 7p

CA 2013241 C 19960702 (199638)

EP 390113 B1 19970115 (199708) EN 9p

R: DE FR GB IT

DE 69029671 E 19970227 (199714)

JP 2836899 B2 19981214 (199904) 7p

ADT EP 390113 A EP 1990-105921 19900328; JP 03015541 A JP 1990-85554 19900329;

US 5037703 A US 1990-497047 19900321; CA 2013241 C CA 1990-2013241

19900328; EP 390113 B1 EP 1990-105921 19900328; DE 69029671 E DE

1990-629671 19900328, EP 1990-105921 19900328; JP 2836899 B2 JP

1990-85554

19900329

FDT DE 69029671 E Based on EP 390113; JP 2836899 B2 Previous Publ. JP 03015541

PRAI JP 1989-80111 19890329

AN 1990-299085 [40] WPIDS

AB EP 390113 A UPAB: 19930928

Multilayered structure comprising at least 2 layers consisting of a layer of compsn. (C) comprising 50-95 wt.% ethylene-vinyl alcohol copolymer (A) having an ethylene content of 20-60 mole% and 50-5 wt.% of a thermoplastic polyester (B) comprising at least 50 mole% isophthalic acid based on the total moles of carboxylic acid component and 0.1-30 mole% 1,3-bis(beta-hydroxyethoxy)benzene and/or diethylene glycol based on the total moles of diol component, and a layer of thermoplastic resin (D); (A) and (D) satisfying the relationship  $XA \cdot XD$  is 0-110 deg.C wherein  $XA$  = m.pt. of A and  $XD$  = m.pt. or softening temp. of D. Layer (C) and layer (D) may be laminated together via a polyolefin resin modified with an unsatd. carboxylic acid or its anhydride.

(B) pref. has a dynamic viscoelasticity,  $E'$ , at 120 deg.C. of not

more than 10 power dyne/cm<sup>2</sup>. (A) and (D) satisfy the relationship C..

XA-XD is 10-110 deg. USE - For food packaging containers partic. for foods requiring a barrier packaging film for oxygen, odour or flavour.  
0/0

ABEQ US 5037703 A UPAB: 19930928

Multilayered structure comprises (c) 2 or more layers of compsn. contg.

(a) 50-95 wt.% of ethylene-vinyl alcohol copolymer of ethylene content 20-60 mol.% and (b) 50-5 wt.% of thermoplastic polyester contg. 50 mol.% or more is isophthalic acid w.r.t. total carboxylic acid and 0.1-30 mol.% of 1,3-bis(beta-hydroxyethoxy)-benzene and/or diethylene glycol w.r.t. total diol; and (d) a layer of thermoplastic resin.

Cpd. (d) is a polyolefin resin, polystyrene resin, polyamide resin, PVC resin, and/or polymethacrylate resin. Xa-Xd is 0-110 deg.C where Xa is the m.pt. of (a) and Xd is the m.pt. or softening temp. of (d).

ADVANTAGE - Structure has good gas barrier property without forming pinholes, cracks, irregularities or local thickness irregularities upon high-speed heat stretching.

ABEQ EP 390113 B UPAB: 19970220

A multilayered structure comprising at least 2 layers consisting of a layer of a composition (C) comprising 50 to 95 wt. % of an ethylene-vinyl alcohol copolymer (A) with 20 to 60 mol.% of units derived from ethylene and 50 to 5 wt. % of a thermoplastic polyester (B) having a dynamic viscoelasticity, E', of not more than 100 MPa (109 dyne/cm<sup>2</sup>) measured at a frequency of 110 Hz and at 120 deg. which is the reaction product of a dicarboxylic acid comprising at least 50 mol.% of isophthalic acid based on the total moles of the dicarboxylic acid component and 0.1 to 30 mol.% of 1,3-bis(beta-hydroxyethoxy)-benzene and/or diethylene glycol based on the total moles of the diol component, and a layer of a thermoplastic resin (D), the (A) and (D) satisfying the following relationship (I): wherein XA represents the melting point of A and XD represents the melting point or, in the case of no melting point, the softening temperature of D, and the melting point is taken as the maximum of the endothermic peak and the softening temperature is measured according to the HDT test wherein the specimen is kept under a load of 1 kg, and wherein the thermoplastic resin is selected from polyolefin resins, polystyrene resins, polyamide resins, polyvinylchloride resins, polymethacrylate resins and combinations thereof.

Dwg.0/0

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-15541

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)1月23日

B 32 B 27/28

1 0 2

6762-4F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 多層構造体

⑯ 特 願 平2-85554

⑰ 出 願 平2(1990)3月29日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)3月29日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-80111

㉑ 発 明 者 祢 亘 太 一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

㉒ 発 明 者 廣 藤 俐 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

㉓ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地

㉔ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多層構造体

## 2. 特許請求の範囲

(1) エチレン含有量20～60モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(A)50～95重量%およびジカルボン酸成分として、全ジカルボン酸成分に対して50モル%以上のイソフタル酸と、ジオール成分として、全ジオール成分に対して0.1～30モル%の1,3-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび/またはジエチレングリコールを含有する熱可塑性ポリエステル樹脂(B)5～50重量%からなる組成物(C)層と熱可塑性樹脂(D)層の少なくとも二層からなり、かつ(A)および(D)は下記(I)式を満足する多層構造体。

$$110^{\circ}\text{C} \geq X_A - X_D \geq 0^{\circ}\text{C} \quad \dots (I)$$

(ただしX<sub>A</sub>はAの融点、X<sub>D</sub>はDの融点または融点がない場合は軟化点を示す。)

(2) 熱可塑性ポリエステル樹脂(B)が、120℃における動的粘弾性係数E'が10<sup>8</sup>dyne/cm<sup>2</sup>以下であ

る請求項1記載の多層構造体。

(3) 熱可塑性樹脂(D)が下記(I')式を満足する請求項1記載の多層構造体。

$$110^{\circ}\text{C} \geq X_A - X_D \geq 10^{\circ}\text{C} \quad \dots (I')$$

(4) 組成物(C)層と熱可塑性樹脂(D)層は、不飽和カルボン酸またはその無水物により変性されたオレフィン系樹脂を介して積層されている請求項1記載の多層構造体。

## 3. 発明の詳細な説明

## A. 産業上の利用分野

本発明は、加熱延伸、特に加熱高速延伸操作時にピンホール、クラック、局部的傷肉などがなく、しかもガスバリアー性に優れた、エチレンービニルアルコール共重合体(以下EVOHと記す)組成物を用いた多層構造体、とくに加熱延伸、さらには加熱高速延伸多層構造体に関する。

## B. 従来の技術

EVOHは、今日、食品等の包装用フィルム、特に酸素、臭気、フレイバー等に対するバリアー性が必要な食品、保香性を必要とする他の製品な

どに対する使用を目的とする分野において、有効性が認められている。そして、EVOHはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂層と、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体などで代表される各種接着性樹脂層とを積層してなる多層構造体の形で用いられる。

このうちEVOHとポリエステルの積層する場合は、EVOHの融点以下の温度で延伸成形時においてポリエステルはEVOHに比較して延伸張力が大きいので、EVOH層がPET層の影響を受けて均一に延伸され、ボイド、クラック、局所的偏肉はおきない。ところがEVOHとポリスチレン等を積層する場合は、EVOHの融点以下の温度での延伸成形時においてポリスチレンはEVOHに比較して延伸張力が小さいので、EVOH層がポリスチレン層の影響をあまり受けず、そのために多層構造体（フィルム、シート、バリソンなど）を容器などに二次加工（延伸加工）する場合、EVOH層に小さなボイド、クラック、局所

的偏肉などが多発し、その結果、成形容器の酸素バリアー性が大巾に悪化する。また、外見上も不良となり、食品等の容器として使用に耐えない状況にある。

そこで、従来、加熱延伸時に発生するEVOH層のピンホール、クラックなどを防止する目的で、EVOH層に各種可塑剤の添加（特開昭53-88067、特開昭59-20345）、ポリアミド系樹脂のブレンド（特開昭52-141785、特開昭58-36412）等が検討されてはいるが、いずれの場合も、下記の点で十分満足すべきものではない事が判明した。すなわち、各種可塑剤の添加系においては、加熱延伸性を充分改善する為には、可塑剤をEVOH100重量部に対して、10-20重量部添加する必要があり、ガスバリアー性の大巾な低下、EVOH層との層間接着強度の低下などの多くの問題があり使用に耐えない。

一方、ポリアミド系樹脂の添加系においては、EVOHとの化学反応性が大きい為か、成形物に多数のゲル状物の存在、顕著な着色などの為、使

-3-

用に耐えない。また、ゲル着色が比較的少ないポリアミド系樹脂の添加系においては、EVOHとポリアミドとの相溶性が十分でない為か、見掛け上、良好な容器が得られるが、特に、加熱高速延伸成形時微少なピンホールが存在するためか、ガスバリアー性の測定値のバラツキが大きく、ガスバリアー性容器としての信頼性がなく、使用に耐えない。

それゆえ、高ガスバリアー性、及びガスバリアー性容器としての信頼性（バラツキ）が良好である、すなわち、加熱高速延伸成形時、EVOH層に微少なピンホール、クラック、偏肉などが生じない、EVOHの開発が重要な課題の一つである。

さらにまた、本開発に用いる特殊なポリエステルに関しては、特開昭58-167617には記載されているが、EVOHとのブレンド組成物、および該組成物が加熱高速延伸成形、ガスバリアー性の信頼性を改善させる効果があることに対する技術的思想は全く記載されていない。

また特開昭61-211033には本開発に用いる特殊

-4-

なポリエステルのEVOHと配合し、これをポリエステル層に直接に積層することおよびそうすることにより強固な層間結合が得られることについて記載されている。

しかしながら、該公報においては本発明の目的である、EVOH多層構造体の延伸性、熱成形性の改良及びそれにともなうガスバリアー性の信頼性の改良に関する記載がないばかりでなく、その思想もみあたらない。この理由は、該公報に記載されているような、一般にポリエステルとEVOHとの積層体は80-120℃で延伸、熱成形が容易であるために、延伸性、熱成形性を改善するためにとくにEVOHを改良する必要はないからである。従つて該発明のEVOH組成物がポリスチレン、ポリプロピレンなどとの多層体の延伸性、熱成形性を改善する事、バリアー性の信頼性を改善する事を見出した事はまったく予想外の事である。

#### C. 発明が解決しようとする課題

本発明は、EVOHの優れたガスバリアー性を

-5-

-6-

そこなうことなく、かつEVOH多層積層体を容器などに二次加工する場合に生じるEVOH層のクラック、ピンホール、局部的偏肉などの発生を防止し、高ガスバリアー性、及び信頼性の高いガスバリアー性を有する多層積層体を提供するものである。

#### D. 課題を解決するための手段

前記課題は、EVOH(A)50~95重量%およびジカルボン酸成分として、全ジカルボン酸成分に対し50モル%以上のイソフタル酸と、ジオール成分として、全ジオール成分に対して0.1~30モル%の1,3-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび/またはジエチレングリコールを含有する熱可塑性ポリエステル(B)からなる組成物(C)、とくに(B)として120℃における動的粘弾性係数E'が10<sup>8</sup>dyne/cm<sup>2</sup>以下である熱可塑性ポリエステルを使用して得た組成物(C)層を下記式を満足する熱可塑性樹脂(D)層と積層することによって解決される。

$$110^{\circ}\text{C} \geq X_A - X_D \geq 0^{\circ}\text{C} \quad \dots (I)$$

-7-

ちポリスチレンなどの加熱延伸温度の低い樹脂との複合多層シートにおける低温(110℃~140℃)延伸成形において、あるいは加熱高速延伸成形時において、EVOH組成物層に微少なクラック、ピンホールが発生するためか、ガスバリアー測定値のバラツキが大きくなり、高ガスバリアー性容器としての信頼性に問題がある場合があった。そこで、本発明者らはさらに鋭意検討した結果、驚くべき事に、EVOH(A)にブレンドする該熱可塑性ポリエステル樹脂として、前記した熱可塑性ポリエステル(B)、とくに120℃における動的粘弾性係数E'が10<sup>8</sup>dyne/cm<sup>2</sup>以下となる熱可塑性ポリエステル樹脂(B)を用いた場合、上記問題が大巾に改善され、成形性が良好だけでなく、ガスバリアー性の悪化もほとんどなく、さらに、ガスバリアー測定値のバラツキが少なく信頼性の高い高ガスバリアー性容器が得られる事を見出し、本発明を完成するにいたつた。

本発明において、EVOH(A)とは、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物であり、エチレン

ただしX<sub>A</sub>はAの融点、X<sub>D</sub>はDの融点または融点がない場合は軟化点を示す。

ここで融点とはDSC測定装置(メトラー製)にて窒素(N<sub>2</sub>)雰囲気下10℃/minで昇温した時の吸熱ピークを示す温度を言う。二つ以上の吸熱ピークがある場合は、その最大吸熱側のピーク温度を言う。

軟化点とはDSCによる融解ピークを示さない場合、東洋精機製HDTテスターにて荷重1kg下での軟化測定温度を言う。

本発明者らは、種々の可塑剤、ポリマー等をEVOHにブレンドし、接着性樹脂、熱可塑性樹脂を配してなる各種多層シートを製作し、再加熱、延伸操作によつて、カップ、ボトルを得、該容器の外観及びガスバリアー性の測定を行つた。その結果、前記組成物(C)層と(I)式を満足する熱可塑性樹脂(D)層を積層し、これを加熱延伸した場合、EVOH組成物層のクラック、ピンホール、局部的偏肉などの発生の無い良好な成形物が得られる事を見出した。とくに熱可塑性樹脂(D)のう

-8-

含有量20~60モル%、好適には25~50モル%、酢酸ビニル成分のけん化度90%以上、好適には95%以上のものが使用できる。エチレン含有量20モル%未満では溶融成形性が悪く、一方60モル%をこえると、ガスバリアー性が不足する。また、けん化度が90%未満では、ガスバリアー性および熱安定性が悪くなる。また、該EVOHには本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単合体[例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル{(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(メチル、エチル)など]、ビニルシラン化合物(ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシランなど)、ビニルピロリドン(N-ビニルピロリドンなど)]を共重合することも出来るし、さらに可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂(ポリアミド、部分けん化エチレン-酢酸ビニル共重合体など)をブレンドすることも自由である。また、本発明に用いるEVOHの好適なメルティンデックス(MI)(190℃、2160g荷重下)

-9-

-185-

-10-

は0.1~50g/10min.、最適には0.5~20g/10min.である。

本発明において、熱可塑性ポリエステル(B)とは、ジカルボン酸成分として全ジカルボン酸成分に対し50モル%以上のイソフタル酸が必須であり、イソフタル酸と併用しうるジカルボン酸成分としては、たとえば、テレフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニル-4,4ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸が挙げられる。これらのジカルボン酸は、一種またはそれ以上を同時に用いることができ、またその使用量は50モル%未満である。なかでも、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが、熱成形性、ガスバリアー性などの面で好適である。

-11-

合には、熱成形性の改善効果が十分でなく、またガスバリアー性も悪い。一方、ジオール成分として、1,3-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび/またはジエチレングリコールを単独または合計で全ジオール成分に対し0.1~30モル%含有することが必須であり、より好適には、0.5~25モル%である。30モル%以上では熱成形性改善効果が十分でなく、一方、0.1モル%未満ではEVOHとの相溶性が悪い為か、ガスバリアー性の信頼性に欠ける。

本発明において、次に望ましい要件は、熱可塑性ポリエステル樹脂(B)の動的粘弾性係数 $E'$ が $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下であることであり、より好適には、 $5 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下である。 $E'$ が $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>より大きい場合、加熱高速延伸操作時、特に比較的低温(110~140℃)で延伸操作を行う場合に発生し易い微少なクラック、ムラおよびガスバリアー性に対する信頼性の低下などの異常が生じ易くなる。そして、 $E'$ が $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下の熱可塑性ポリエステル(B)を得るには、ジオール成分とし

-13-

一方、ジオール成分として、全ジオール成分に対して0.1~30モル%の1,3-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび/またはジエチレングリコールを含有することが必須であり、1,3-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ジエチレングリコールと併用しうるジオール成分としては、たとえばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、トリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール、およびシクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環式グリコールが挙げられる。これらのジオールは、一種またはそれ以上を同時に用いることができる。なかでも、エチレングリコール、シクロヘキサジオールなどが熱成形性、耐腐蝕性などの面で好適である。

熱可塑性ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸が全ジカルボン酸成分に対し50モル%以上が必須であり、好適には50~95モル%である。イソフタル酸が50モル%未満の場合

-12-

ての1,3-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ジエチレングリコールの含有比率、特に1,3-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼンと、ジエチレングリコールとの併用比率が重要である。すなわち、多層構造体のガスバリアー性の面からイソフタル酸の含有比率が高いほど好ましいが、余り高すぎると、 $E'$ が $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以上になり熱成形性およびガスバリアー性の信頼性が低下する場合がある。ジオール成分としての1,3-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ジエチレングリコールを用いること、とくに、1,3-( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン/ジエチレングリコールのモル比率を1/99~80/20、好適には、2/98~50/50にすることにより、高イソフタル酸の含有比率でかつ $E'$ が $10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>以下にすることができる。その結果、ガスバリアー性が高く、加熱高速延伸操作時、微少なクラック、ムラによると推定されるガスバリアー性の信頼性の低下のない良好な多層構造体を得ることが可能となる。

なお、動的粘弾性係数 $E'$ とは、該熱可塑性ポリ

-14-

エステル樹脂(B)の20~500 $\mu$ 単層シートをもちい、  
オリエンティック社製レオバイブロン

(Rheovibron) (DDV-II EP) 型測定装置  
(周波数110Hz、温度120℃)で測定した値である。

また、熱可塑性ポリエステル(B)の分子量は、  
シート成形あるいは、容器の物性に大きく影響する  
ので、固有粘度が0.60dl/g以上、好適には  
0.70dl/g以上あることが望ましい。ここでいう  
固有粘度とは、フェノール/テトラクロロエタノ  
ン混合溶媒(1:1重量比)中、30℃で測定した  
値である。また、該熱可塑性ポリエステル(B)に  
熱安定剤、可塑剤、滑剤、着色剤、紫外線吸収剤、  
帯電防止剤などを本発明の作用効果が阻害されな  
い範囲内で使用することは自由である。

また、EVOH(A)への該熱可塑性ポリエステ  
ル(B)の添加量に関しては、(A)と(B)との合計量  
に対し5~50重量%、好適には7~35重量%である。  
添加量が5重量%未満では成形性の改良効果が十  
分でなく、クラック、ムラが発生しやすい。一方、  
50重量%こえるとガスバリアー性が大巾に低下し、

高ガスバリアー容器としては使用に耐えない。

EVOH(A)と該熱可塑性ポリエステル(B)とを  
ブレンドする方法に関しては、特に限定されるも  
のではないが、(A)と(B)とをドライブレンドして  
そのまま使用するか、あるいはより好適にはパン  
バーミキサー、単軸又は二軸スクリュウ押し  
機などでペレット化、乾燥する方法等がある。ブ  
レンドが不均一であつたり、またブレンドペレ  
ット化操作時にゲル、ブツの発生、混入があると加  
熱延伸成形時EVOH組成物層の破れ、クラック、  
ムラが発生する可能性が大きい。従つて、ブレ  
ンドペレット化操作時混練度の高い押出機を使用し、  
ホッパー口を窒素シールし、低温で押出しする事  
が望ましい。また、ブレンド、ペレット化する際、  
他の添加剤(可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、  
酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂など)  
を本発明の目的が阻害されない範囲で使用する事  
は自由である。特に、ゲル発生防止対策として、  
ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノ  
ール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪

-15-

族カルボン酸の金属塩(たとえば、ステアリン酸  
カルシウムなど)の一種または二種以上を0.01~  
1重量%添加する事は好適である。

次に、このようにして得られた(A)と(B)からな  
る組成物(C)層を、熱可塑性樹脂(D)層に積層して、  
多層構造体、とくに加熱延伸多層構造体を得るこ  
とについて説明する。本発明の組成物(C)層の少  
なくとも片面に積層する熱可塑性樹脂(D)として  
は、前記した式(I)を満足する樹脂であることが  
重要であり、下記式(I')を満足する樹脂が好適  
である。

$$110^{\circ}\text{C} \geq X_A - X_0 \geq 10^{\circ}\text{C} \quad \dots (I')$$

$X_A - X_0$ が110℃をこえると、一般的に熱可塑性  
樹脂(D)のガラス転移温度( $T_g$ )が室温以下とな  
る為、加熱延伸して得られる成形物の形状寸法安  
定性が悪く使用に耐えない。

また $X_A - X_0$ が0℃を下回ると、一般的に加熱延  
伸成形時、EVOHが軟化融解する為、延伸成形  
が可能であり、本発明に使用の組成物(C)をとく  
に使用しなければならない理由がなくなるし、ま

た前述したようにポリエステルのような場合は、  
EVOHの融点以下の温度でも、EVOHとの共  
延伸成形性が良好であるため、本発明に使用の組  
成物(C)をとくに使用しなければならない理由が  
なくなる。

熱可塑性樹脂(D)の好適な素材としてはポリオ  
レフィン系樹脂{ポリエチレン、ポリプロピレン、  
エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メ  
タ)アクリル酸エステル(メチルエステルまたは  
エチルエステル)共重合体など}、ポリスチレン  
系樹脂(ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共  
重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリ  
ル共重合体、耐衝撃性スチレン系樹脂など)、ポ  
リアミド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリメ  
タクリル系樹脂などがあげられる。このうちポリ  
オレフィン系樹脂(とくにポリプロピレン)、ポ  
リスチレン系樹脂がとくに好適である。

これらの熱可塑性樹脂は1種または2種以上を  
混合して用いることもできる。また本発明におい  
てはこれらの熱可塑性樹脂に、(I)式を満足しな

-17-

-187-

-18-

い熱可塑性樹脂を少量、たとえば50重量%以下、とくに40重量%以下、さらには30重量%以下、混合して用いることもできる。このような混合物としては本発明の多層構造体（フィルム、シート、バリソン容器）のスクラップが好適に用いられる。

本発明において組成物(C)と熱可塑性樹脂(D)とを多層化するために、使用される接着性樹脂としては、EVOH組成物層と該熱可塑性樹脂層とを強固に接着するものであれば、特に限定されるものではないが、不飽和カルボン酸又はその無水物（無水マレイン酸など）をポリオレフィン系樹脂〔ポリエチレン（低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(SLDPE)〕、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル（メチルエステル、またはエチルエステル）共重合体〕にグラフトしたものが、好適にもちいられる。

多層構造体を得る方法としては、組成物(C)と熱可塑性樹脂(D)とを、しばしば接着性樹脂を介

して押出ラミネート法、ドライラミネート法、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出パイプ成形法、共射出成形法、溶液コート法などにより積層体（フィルム、シート、バリソン）を得、次いで該積層体を下記(Ⅱ)式を満足する条件下で、延伸（一軸または二軸延伸）成形、真空圧空深絞り成形、または二軸延伸ブロー成形などにより、加熱延伸を行う方法などがあげられる。

$$X_A - 10^\circ\text{C} \geq Y \geq X_A - 110^\circ\text{C} \quad \cdots (Ⅱ)$$

（ただしYは加熱延伸温度(°C)を示す。）

さらに、多層構造体の厚み構成に関しても、特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、全厚みに対する組成物(C)層の厚み比率は2~20%程度が好適である。また、多層構造体の構成としては、組成物(C)層/接着性樹脂層/熱可塑性樹脂(D)層、熱可塑性樹脂(D)層/接着性樹脂層/組成物(C)層/接着性樹脂層/熱可塑性樹脂(D)層が代表的なものとしてあげられる。両外層に熱可塑性樹脂(D)層を設けた層構成が最良であるが、その場合の両外層の樹脂は

-19-

異なつていてもよいし、また同じものでもよい。

ところで本発明の興味深い点として、共押出し多層シート成形物は、MD方向（吐出方向）のみならず、TD方向（吐出方向に対して垂直な方向）の厚み分布〔組成物(C)層の厚み分布〕が均一である点があげられる。従つて本発明の多層構造体はMD（吐出方向）のガスバリアー性のバラツキ(R)が小さいだけでなく、TD方向のそれも小さい特長がある。

本発明において、加熱延伸して得られる多層構造体とは前記したとおり、加熱延伸することにより得られるカップ、ボトルなどの容器あるいはシート、フィルム状物であり、また加熱とは該多層構造体を加熱延伸に必要な温度に所定の時間放置し、該多層構造体が熱的にほぼ均一になる様な操作を意味し、操作性を考慮して、種々のヒーターで加熱、均一化する方法が好ましい。

加熱操作は、延伸と同時にこなつてもよいし、また延伸前に行つても良い。また、延伸とは、熱的に均一に加熱された多層構造体をチャック、ブ

ラグ、真空力、圧空力などにより容器、カップ、ボトル、フィルム状に均一に成形する操作を意味し、一軸延伸、二軸延伸（同時または逐次）のいずれでも採用できる。また、延伸倍率、延伸速度は目的に応じて適宜選択できるが、本発明において、延伸速度が $5 \times 10^5\%$ /min.以上の高速で均一に延伸する方法が好適である。延伸成形後の多層構造体はそれぞれの層が配向していることが好ましい場合もあるが、かならずしも配向している必要はない。

また、本発明において、EVOHの含水率については、特に限定するものではないが0.001~10重量%以内である事が好適である。一般には、EVOHと熱可塑性ポリエステルとの組成物を作る工程、あるいは組成物を多層構造体に溶融成形する工程においては、EVOHの含水率は0.001~1重量%と可能な限り低いほうが望ましい。一方多層構造体を熱成形する際は、EVOH組成物層の含水率は0.01~10重量%と、EVOH組成物層に発泡が発生しない範囲で含水率が高いほうが好適

-21-

-188-

-22-



である。

このようにして得られた本発明の多層構造体、とくに加熱延伸多層構造体は、組成物(C)層にピンホール、クラック、偏肉がみられないので、ガスバリアー性がきわめて良く、バラツクのほとんどない非常に良好な食品包装用容器、あるいは保香性を要求される容器などに有効である。

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、これによりなんら限定されるものではない。

#### E. 実施例

##### 実施例 1

エチレン含有量31モル%、けん化度99.4%、メルトインデックス(MI)(190℃、2160g荷重)1.3g/10min.、融点181℃のEVOH(クラレ製エパール<sup>®</sup>)80重量部、ジカルボン酸成分として、90モル%のイソフタル酸と10モル%のテレフタル酸を含有し、一方、ジオール成分として10モル%の1,3-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン(BHB)および15モル%のジエチレングリコール(DEG)と75モル%エチレングリコー

ルを含有する熱可塑性ポリエステル20重量部を二軸スクリーンタイプ、ベント式40Φ押出機に入れ、窒素下、200℃で押出しペレット化を行った。ところで、熱可塑性ポリエステルの120℃における動的粘弾性係数E'は $4 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ であり、熔融粘性指数(MI)は30g/10min.(190℃、2160g荷重下)であつた。

該ペレットを用いて3種5層共押出装置にかけ、多層シートを作成した。シートの構成は両最外層ポリスチレン樹脂(「出光石油化学」出光スチロールET-61、軟化点89℃)が800μまた接着性樹脂層(「東ソ」メルセンM-5420、無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体)が各50μ、さらに中間層には上記EVOH組成物層が50μである。得られたシートを、真空圧空熱成形機にかけ(延伸速度 $9 \times 10^3 \%$ /min.)、140℃で成形をおこなつた。

得られたカップはクラック、ムラ、偏肉もなく、外観も良好であつた。この容器を20℃-65%RHに調湿し、ガスバリアー性を測定した所(モコン

社製10/50型)0.5cc・20μ/m<sup>2</sup>・24hr・atmと非常に良好なガスバリアー性を示すだけでなく、20サンプル測定した時の測定値のバラツキ(R=最大値-最小値)が0.1と非常に小さく、信頼性の高い高ガスバリアー性容器であつた。

##### 実施例 2~5、比較例 1~7

表1に示す以外は、実施例1と同様の条件で行つた。その結果を表1に示す。

(以下余白)

表 1

	E V O H 組 成 物 原 料										多層構成 - 戻反シート				熱成形容器の特性					
	E V O H (A)			熱可塑性ポリエステル (B)							組成比率		厚さ	EVOH	厚さ	外 観	シートMD方向の透過率		シートTD方向の透過率	
	エチレン含有率 %	MI g/10min.	融点 (°C)	177-178℃ % (注1)	DEG (注2)	BHB (注2)	熱安定性 <sup>*</sup> -120°C 500h/cm <sup>2</sup> dyne/cm <sup>2</sup>	MI g/10min.	(B) (A)+(B) 重量%	平均 cc-20μ/m <sup>2</sup> ・day-atm.							R-軟-秒	平均 cc-20μ/m <sup>2</sup> ・day-atm.	R-軟-秒	平均 cc-20μ/m <sup>2</sup> ・day-atm.
実施例 1	32	1.5	181	90	15	10	4×10 <sup>4</sup>	30	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	0.5	0.1	0.6	0.4	
2	45	5.5	165	90	15	10	4×10 <sup>4</sup>	30	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	2.5	0.2	2.8	0.6	
3	32	1.5	181	95	25	0	6×10 <sup>4</sup>	20	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	0.6	0.2	0.8	1.0	
4	32	1.5	181	90	15	10	4×10 <sup>4</sup>	30	20	PP Ad2	組成物 Ad2	50μ	50μ	425μ	良好	0.5	0.1	0.6	0.3	
5	32	1.5	181	90	0	10	8×10 <sup>4</sup>	30	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	0.7	0.4	1.0	1.5	
比較例 1	32	1.5	181	0	0	0	-	-	0	PS Ad1	EVOH	Ad1	Ad1	PS	良好	12	35	22	66	
2	32	1.5	181	30	15	10	7×10 <sup>4</sup>	25	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	34	66	38	79	
3	32	1.5	181	90	50	0	4×10 <sup>4</sup>	15	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	4.8	12	8.4	21	
4	32	1.5	181	55	35	0	2×10 <sup>4</sup>	30	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	6.9	22	9.9	50	
5	32	1.5	181	0	0	0	8×10 <sup>4</sup>	40	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	25	23	36	33	
6	32	1.5	181	90	0	0	2×10 <sup>4</sup>	60	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	3.6	9.8	4.8	15	
7	32	1.5	181	50	50	50	7×10 <sup>4</sup>	60	20	PS Ad1	組成物 Ad1	50μ	50μ	425μ	良好	4.6	4.8	7.0	14	

注1 残りのジカルボン酸成分はテレフタル酸 PS 出光石油化学 出光スチロール ET-61 (ポリスチレン) (軟化点89°C)

注2 残りのジオール成分はエチレングリコール PP 三菱油化 ノーブレン EX-6 (テングラム-ポリプロピレン) (融点149°C)

DEG ジエチレングリコール Ad1 東洋ソーダ メルセン M-5420 (無水マレイン酸酸性エチレン-酢酸ニル共重合体)

BHB 1,3-ビス (β-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン Ad2 三井石油化学 アドマー-QF-500 (無水マレイン酸酸性ポリプロピレン)

BG ブチレングリコール

F. 発明の効果

本発明の多層構造体は、加熱延伸、とくに加熱高速延伸操作時に、ピンホール、クラック、ムラ、局所的偏肉がなく、しかもガスバリアー性およびその信頼性に優れている。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ  
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅